

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-236517

(43)公開日 平成8年(1996)9月13日

(51) Int.Cl.⁶
 H 01 L 21/312
 C 01 B 31/00

識別記号 庁内整理番号

F I
 H 01 L 21/312
 C 01 B 31/00

技術表示箇所

A

審査請求 有 請求項の数5 OL (全8頁)

(21)出願番号

特願平7-35023

(22)出願日

平成7年(1995)2月23日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 速藤 和彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

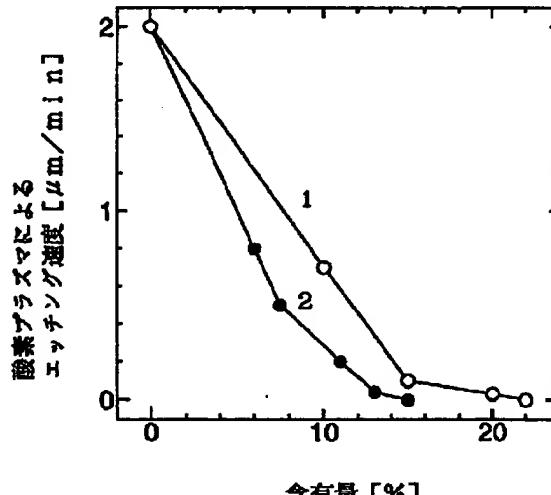
(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54)【発明の名称】 フッ素化非晶質炭素膜材料およびその製造方法および半導体装置

(57)【要約】

【目的】 多層配線用層間絶縁膜に使用されるフッ素含有非晶質炭素膜に、窒素またはシリコン原子を含有させ、耐熱性及びエッチング特性を向上させる。

【構成】 フッ化炭素ガスを用いてプラズマを発生させ、フッ素化非晶質炭素膜を成膜する際に、窒素あるいはシリコンガスを同時に流し、従来のフッ素化非晶質炭素膜へ窒素原子あるいはシリコン原子を含有させ、膜中に炭素-窒素結合、あるいは炭素-シリコン結合という強固な結合を形成させて、膜の架橋度を高め耐熱性を高める。また同時にこれらの結合は、炭素-炭素結合よりも強固であることをを利用してO₂ プラズマによる膜のエッチング耐性を高める。更にフッ化炭素系のエッチングの際、膜中にシリコンを含有させることにより、エッチング速度をレジスト材料よりも高め、シリコン含有非晶質炭素膜のみが選択エッチングされるようにして、バターン形状に従来のレジストが使用できる。



1 : シリコン含有膜
 2 : 窒素含有膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】膜中に窒素を含有させることを特徴とするフッ素化非晶質炭素膜材料。

【請求項2】膜中にシリコンを含有させることを特徴とするフッ素化非晶質炭素膜材料。

【請求項3】フッ素化炭素ガス CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_8 、 CHF_3 の少なくとも1つ、あるいはそれらに水素ガス H_2 、または炭化水素ガス CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_2H_2 、 C_3H_6 の少なくとも1つを添加したガスに、さらに N_2 あるいは NO 、 NO_2 、 NH_3 、 NF_3 の少なくとも1つを添加したガスを原料としてプラズマによる化学気相堆積法(プラズマCVD)を用いて成膜することを特徴とする請求項1に記載の窒素が含有されたフッ素化非晶質炭素膜材料の製造方法。

【請求項4】フッ素化炭素ガス CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_8 、 CHF_3 の少なくとも1つ、あるいはそれらに水素ガス H_2 、または炭化水素ガス CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_2H_2 、 C_3H_6 の少なくとも1つを添加したガスに、さらに SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiF_4 の少なくとも1つのガスを添加したガスを原料として、プラズマCVDを用いて成膜することを特徴とする請求項2に記載のシリコンが含有されたフッ素化非晶質炭素膜材料の製造方法。

【請求項5】請求項1または2に記載のフッ素化非晶質炭素膜材料を層間絶縁膜に使用することを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主に半導体装置の層間絶縁膜用途の絶縁材料、特に低誘電率絶縁材料及びその製造方法、また低誘電率絶縁材料を用いて配線遅延を減少させた高速の半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】今後の半導体装置、及びその実装基板等の配線幅、配線間隔の減少により、配線浮遊容量、及び配線抵抗が増大するようになる。それにもなう配線遅延の増大から、半導体装置の高速動作に障害が生じるようになってくる。一般に配線遅延は、絶縁材料の比誘電率の平方根に比例するので、絶縁材料に比誘電率の低いものを用いることによって配線遅延を減少させることが可能になり、多層配線層における絶縁材料の見直しが行われている。従来から半導体装置の層間絶縁膜には主として SiO_2 が用いられており、プラズマCVDにより製造する方法が確立されている。しかしこの方法で製造される SiO_2 膜の比誘電率は約4程度であり、比誘電率がそれ以下である膜の堆積方法の開発が望まれている。そこで次世代の低誘電率層間絶縁材料として、比誘電率が3以下になるフッ素化非晶質炭素材料が有力視されている。

【0003】このフッ素化非晶質炭素材料は従来からブ

ラズマによる成膜が用いられており、例えば特願平06-217470号等に示されているように、主に C_xF_y ($x=1-4$, $y=4-8$)などのフッ化炭素ガス、及びそれらに水素系のガスを添加したものが用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来のフッ素化非晶質炭素膜は比誘電率2.1程度を示すものであり、誘電率は低い値を示しているが、耐熱温度が SiO_2 よりも低いため用途が限定されてしまう。例えば特願平06-217470号で示したものは約420°Cで膜の分解が始まり、膜厚の減少及びそれに伴うガスの発生が見られ、この低誘電率材料を使用する場合、熱処理温度を420°C以下に抑える必要があった。またこの非晶質炭素材料を配線間絶縁材料に適用した場合、公知のリソグラフ技術によるバーニングが必要となるが、非晶質炭素材料はリソグラフに使用されるレジスト材料と同様の炭素材料であるので、 CF_4 あるいは CHF_3 ガスでエッティングした場合、レジストとのエッティング選択性を大きくする事ができず、例えば1μm堆積させた非晶質炭素膜をバーニングするとすると、レジストは非晶質炭素膜状態に約2μm以上塗布しなければならない。また、レジストを除去するときにも、通常は酸素プラズマによるレジスト灰化が行われるが、非晶質炭素膜もそのときに灰化されてしまうため、酸素プラズマにエッティングされにくい構造を持った非晶質炭素膜材料が必要とされている。

【0005】本発明の課題は、従来の非晶質炭素膜材料に変えて、耐熱性及びエッティング特性に優れる低誘電率の絶縁材料及びその製造方法、ならびにそれを層間絶縁膜に用いた半導体装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来フッ素化非晶質炭素膜へ別の原子を導入して上記問題点を解決する。通常のフッ素化非晶質炭素膜は、フッ化炭素系のガスかあるいはフッ素系ガスへ水素ガスを添加したものが原料に用いられており、フッ素化非晶質炭素膜内には炭素、フッ素、及び水素原子が存在していた。このうち炭素原子は、膜中に炭素-炭素結合を形成し、すなわち膜の骨格となる構造を形成し、フッ素原子は膜の低誘電率化の役割を担っている。また水素原子は膜中の未結合軌道を終端する役割を果たしている。本発明ではこの膜に窒素原子あるいはシリコン原子を導入することにより、膜中に炭素-窒素、あるいは炭素-シリコン結合という強固な結合を出現させて膜中の架橋度を高め、耐熱性の向上、ならびにエッティング耐性を向上させる。

【0007】

【作用】一般に炭素系材料の場合、膜の耐熱性を決める要因は、膜の架橋構造にある。架橋構造とは、炭素-炭素結合がランダムに膜中に存在する構造である。從

来のフッ素樹脂は(CF_2)_nという構造、すなわち炭素-炭素結合が鎖状にのびた構造をしており、この場合鎖状分子間はファンデルワールス力によって結合が保たれ、膜は架橋構造を持っていない。そのため約300°Cで分解が始まり、膜の耐熱性が低い。しかし通常の非晶質炭素膜では、フッ化水素系のガスを用いてプラズマでガスを解離して成膜を行うため、炭素-炭素結合がランダムに膜中に分布し、膜は架橋構造を持つ。そのため耐熱性はフッ素樹脂よりも高くなり、約420°C程度から膜成分の脱離が始まる。このフッ素化非晶質炭素膜からの膜成分の脱離は、膜中に存在する- CF_2 あるいは-(CF_2)_n- CF_2 といった側鎖の結合が約420°C程度で切れて生じると考えられる。

【0008】これらの側鎖同士をある新たな結合で束ねて架橋度を増加させれば、脱離温度を上昇させることができる。本発明では膜中に架橋度を高める別の原子を含有させ、これらの側鎖を束ねる。架橋度を高める原子としては、ガスとして供給できしかも炭素原子と共有結合を形成でき、得られた含有物が絶縁性を保つものであればよい。本発明では非晶質炭素膜中に3配位の窒素原子、あるいは4配位のシリコン原子を含有させて、これらの原子を炭素原子と結合させて膜中の特に架橋度の低い側鎖に、新たな架橋構造を形成させる。またこれらの炭素-シリコン結合、あるいは炭素-窒素結合が、従来の炭素-炭素結合よりも強固であることを利用して、酸素プラズマによるエッティング速度を通常の非晶質炭素膜に比べて低下させ、レジストが灰化しても非晶質炭素膜を灰化させない。さらにバーニング時にフッ化炭素系のガスで非晶質炭素膜をエッティングする際、膜中にシリコンを含有させることで、通常の SiO_2 のエッティングと同様にエッティング速度をレジストに比べて高め、従来の SiO_2 と同様のバーニング工程を使用することができるようとする。

【0009】

【実施例】本発明を図面に基づいて説明する。図1は含フッ素非晶質炭素膜を形成させるための装置の概略図である。装置は支持台101に設置した真空槽内に、電極105、107を設け、その間に高圧電源装置108から直流及び交流電力を印加できるようになっている。また下部電極には試料加熱装置が設けられており、試料を任意の温度に加熱することが可能である。この装置によって非晶質炭素膜を形成させるには、下部電極上にシリコン基板等の試料106を設置する。下部電極には高周波が印加されるので、電極には約数百ボルトの負のバイアスが印加され、バイアスで加速されたイオンが試料に照射されて、架橋した非晶質炭素膜が得られる。

【0010】試料を電極に設置後、 CF_4 、 SF_6 、 C_2F_6 、 NF_3 、 C_2F_4 、 C_3F_8 、 C_4F_8 等のフッ素系ガスと、 CH_4 などの炭化水素あるいは水素ガスを導入し、真空中0.01-0.5 Torrで、電極間

に高周波あるいは、直流電力を印加してグロー放電させ、フッ化炭素のプラズマを発生させる。このフッ化炭素プラズマによりフッ素化非晶質炭素膜を堆積させる。この高周波を利用したプラズマ発生法以外にも、マイクロ波、ヘリコン波等を用いた高密度プラズマも同様に使用できる。以上の場合通常のフッ素化非晶質炭素膜が堆積されるが、本発明では同時に窒素ガスあるいはシリコンガスを流入させて膜中にフッ素原子あるいはシリコン原子を含有させて膜質を制御する。窒素ガスとしては N_2 、 NH_3 、 NF_3 、シリコンガスとしては、 SiH_4 、 Si_2H_6 などが使用できる。

【0011】まず、窒素原子をフッ素化非晶質炭素膜に含有させた場合の実施例を説明する。図1に示した高周波放電を用いて成膜を行った場合について示す。 CF_4 、 CH_4 及び N_2 ガスを原料に用いて、成膜を行った。基板は SiO_2/Si (100)及び p^+Si (100)を用いて高周波が印加される電極に装着して成膜した。ガス全流量を50 sccm一定とし、高周波電力を200W、 CF_4/CH_4 流量比を1.6に固定して、 N_2 流量を変化させて成膜を行った。

【0012】得られた膜を真空中で500°Cまで加熱し、膜厚の減少度を見積もることにより耐熱性を評価した。膜中の窒素含有量は、X線光電子分光法を用いて、得られた信号の C_{1s} 、 F_{1s} 、 N_{1s} ピークの面積比を計算して求めた。また A_1^- 非晶質炭素膜/ p^+Si でキャバシタを形成し、容量(1 MHz)を測定することによって膜の比誘電率を求めた。図2に全流量中の N_2 ガス流量比に対する膜中の窒素含有量の変化を示す。ガス流量の増加に伴い、膜中の窒素含有量が増加していくことが分かる。次に図3に全流量中の N_2 ガス流量比に対する耐熱性の変化を示す。この場合耐熱性とは膜厚の減少度で評価し、加熱後の膜厚が加熱前のどれだけに減少したかを示している。なお加熱方法は、図示してある温度で1時間試料を真空中で加熱する事で行った。これら図2、図3に示すように、 N_2 ガスを添加することにより膜中に窒素が含有され、耐熱性は窒素を含有していない非晶質炭素膜に比べて向上し、窒素を15%以上含有させた膜では、470°Cまで加熱しても膜厚が減少しない耐熱性の高い膜が形成されることが分かった。

【0013】次に図4の曲線1に静電容量から計算により求められた窒素含有非晶質炭素膜の比誘電率を示す。図に示すように膜中の窒素含有量の増加に伴い、比誘電率は単調に増加していくことが分かった。この様に窒素含有により比誘電率は上昇することが分かったが、比誘電率は3以下に留まっている。また真空中300°C1時間熱処理による、非晶質炭素膜の比誘電率の変化を曲線2に示す。従来の窒素の含有されていない非晶質炭素膜、あるいは含有量の少ない膜は、300°Cの熱処理によって比誘電率が上昇するが、非晶質炭素膜に窒素を含有させることにより、300°C熱処理による比誘電率の

上昇が抑えられることが分かった。この様に熱処理による膜厚の減少、及び比誘電率の上昇が起らなかったのは、膜中にC-Nによる新たなネットワークが形成されたためと考えられる。C-N結合の結合エネルギーは175 kcal/mol、C-C結合の結合エネルギーは145 kcal/molであり、C-N結合はC-C結合よりも安定であるため膜の耐熱性が向上したと考えられる。またX線光電子分光及び赤外吸収分光法により膜中の結合状態について調べたところ、膜中の窒素はすべてC-N結合を形成して存在しており、N-F結合は膜中には存在しなかった。すなわち窒素はすべて炭素原子と結合して膜中に存在し、膜の架橋度を高めていると考えられる。

【0014】次に、膜中へシリコン含有を行った場合の実施例について説明する。ガスはSiH₄を用いた。同様に図1に示した高周波放電装置を用いて成膜を行った場合について示す。基板はSiO₂/Si(100)及びP⁺Si(100)を用いて、高周波が印加される電極に装着して成膜した。ガス全流量を50 sccm一定とし、高周波電力を200W、CF₄/CH₄流量比を1.6に固定して、シリコンガスの流量を変化させて成膜を行った。

【0015】得られた膜を真空中で500°Cで加熱し、膜厚の減少度を見積ることにより耐熱性を評価した。膜中のシリコン含有量はX線光電子分光法を用いて、得られた信号のC_{1s}、F_{1s}、Si_{1s}ピークの面積比を計算して求めた。またA1/非晶質炭素膜/p⁺Siでキャバシタを形成し、容量(1MHz)を測定することによって膜の比誘電率を求めた。図5にSiH₄ガス流量に対する膜中のシリコン含有量の変化を示す。この様に成膜中にSiH₄ガスを添加するだけで膜中にシリコンが含有される事が分かった。図6に耐熱性の変化を示す。この場合の耐熱性も、1時間の熱処理後に、熱処理前のどれだけに膜厚が減少したかで表している。これら図5、図6に示すように、成膜時にSiH₄ガスを添加することで膜中にシリコンが含有され、耐熱性はシリコンを含有していない非晶質炭素膜に比べて向上し、シリコンを20%以上含有させた膜では470°Cまでの耐熱性が得られることが分かった。

【0016】図7の曲線1に静電容量から計算により求められたシリコン含有非晶質炭素膜の比誘電率を示す。比誘電率は膜中のシリコン含有量が増加するに従って単調に増加した。シリコンを20%含有させた非晶質炭素膜で、比誘電率は2.8であった。この様にシリコン含有によっても、窒素含有と同様に比誘電率は上昇することが分かったが、比誘電率は3以下に留まっている。また真空中300°C 1時間熱処理による非晶質炭素膜の比誘電率の変化を曲線2に示す。図に示すようにシリコン含有量の少ない非晶質炭素膜では、成膜後の熱処理によって比誘電率が上昇するが、非晶質炭素膜にシリコンを

含有させることにより熱処理による比誘電率の上昇が抑えられることが分かった。シリコン含有非晶質炭素膜の結合状態について調べた。X線光電子分光及び赤外吸収分光法によって調べたところ、シリコンは膜中にSi-C結合のみで存在していることが分かった。すなわち膜中に含まれたシリコン原子がSi-Cという強固な結合を形成して膜の耐熱性を高めていると考えられる。

【0017】続いてエッチング特性について調べた。まず図1の装置にO₂ガスを100 sccm流し、得られた膜を高周波電力200Wでエッチングし、耐酸素プラズマ特性を調べた。図8に窒素含有されたフッ素化非晶質炭素膜、及びシリコン含有させたフッ素化非晶質炭素膜の酸素プラズマによるエッチング速度をそれぞれの含有量に対して示している。このように膜に窒素あるいはシリコンを含有させることで耐酸素プラズマ特性を持つ非晶質炭素膜が得られた。

【0018】次にCF₄ガスによるエッチング特性について調べた。同様に図1の装置に、CF₄ガスを100 sccm流し、高周波を200W印加してプラズマを発生させてエッチングした。図9にCF₄プラズマによるエッチング速度を示す。このガスの場合は、膜中にシリコンを含有させた場合、エッチング速度を通常の非晶質炭素膜に比べて高めることができた。これはCF₄等のフッ化炭素プラズマでは、シリコン原子が炭素原子よりもエッチングされやすいため、非晶質炭素膜中のシリコン原子がまずエッチングされ、そのシリコン成分が抜けた場所にさらにエッチング物質のフッ素が吸着することによって、膜のエッチングが進行していくためであると考えられる。

【0019】以上のN₂及びSiH₄を用いた実施例に変えて、次に他のガスを原料として窒素及びシリコン含有フッ素化非晶質炭素膜を成膜した。CF₄あるいはそれにCH₄を添加したガスにNO、NO₂、NH₃、NF₃を窒素ガスとして添加して窒素含有膜を成膜したところ、N₂を添加した場合と同等の耐熱性、及びエッチング特性を示す窒素含有非晶質炭素膜が得られた。またフッ化炭素ガスをC₂F₆、C₄F₈、C₄F₆、CHF₃とし、それらに添加する水素系ガスをH₂、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂、C₃H₈として、それについてN₂、NO、NO₂、NH₃、NF₃を添加して成膜したところ、これらの膜も同等の耐熱性、エッチング特性を示した。またシリコン含有膜に関しては、CF₄あるいはそれにCH₄を添加したガスにSi₂H₆及びSiF₄をシリコンガスとして添加して成膜したところ、SiH₄を添加した場合と同等の耐熱性、及びエッチング特性を示すシリコン含有非晶質炭素膜が得られた。またフッ化炭素ガスをC₂F₆、C₄F₈、C₄F₆、CHF₃とし、それらに添加する水素系ガスをH₂、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂、C₃H₈として、それについてSiH₄、Si₂H₆、SiF₄

7
を添加して成膜したところ、これらの膜も同等の耐熱性、エッティング特性を示した。本発明の成膜方法はプラズマを用いているのでこの様に窒素あるいはシリコンが含有されているガスであればどのガスでも使用可能である。さらにマイクロ波、及びヘリコン波放電による高密度プラズマを用いて成膜を行っても、高周波放電と同様の効果が得られることを確認した。

【0020】この様に耐熱性が高くエッティング特性に優れる非晶質炭素膜が得られたので、続いてこの非晶質炭素膜を層間絶縁膜に使用した図10に示す構造のMOS型FET半導体装置を作製した。なお配線のバターニングは公知のリソグラフィ技術を用いた。MOS型FETの第1層アルミニウム1003と第2層アルミニウム1002の間の絶縁膜として本発明の非晶質炭素膜1001を用いた。従来の非晶質炭素膜を使用した半導体装置は、非晶質炭素膜からのガスの発生があるので、420°Cまでの耐熱性しか得られなかつたが、本発明の非晶質炭素膜を用いた場合、半導体装置の製造過程で470°Cまでの熱処理を行う行程を使用する事ができ、配線のコンタクト抵抗を低減させることができたので、従来の非晶質炭素膜を使用した半導体装置に比べて約5%程度の配線の信号伝搬速度の高速化を行うことができた。またバターニングの際のエッティングに従来のSiO₂のエッティングと同様のガス及びレジストが使用でき、レジストの除去も酸素プラズマによる従来の方法が使用できるので、SiO₂を層間絶縁膜に用いるときと同様のバターニング行程を使用して、非晶質炭素膜を層間絶縁膜を持つ半導体装置を形成することができた。なお図10はMOS型電解効果トランジスタより構成されている半導体装置に適用した実施例であるが、そのほかにもバイポーラトランジスタから構成される半導体装置に関しても、同等の効果を得ることができた。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明はシリコンあるいは窒素を含有させた耐熱性及びエッティング特性の優れる非晶質炭素膜、ならびにそれを製造する手法を提供した。またこの非晶質炭素膜を半導体装置の層間絶縁膜に使用することで、信頼性を損ねることなく半導体装*

*置の高速化を行うことのできる半導体装置を実現させた。

【図面の簡単な説明】

【図1】窒素あるいはシリコンが含有されたフッ素化非晶質炭素膜を製造するための装置の概略図である。

【図2】全ガス流量中のN₂ガス流量比に対する膜中の窒素含有量の変化を示す図である。

【図3】全ガス流量中のN₂ガス流量比に対する耐熱性の変化を示す図である。

10 【図4】窒素が含有されたフッ素化非晶質炭素膜の比誘電率を示す図である。

【図5】全ガス流量中のSiH₄ガス流量比に対する膜中のシリコン含有量の変化を示す図である。

【図6】全ガス流量中のSiH₄ガス流量比に対する耐熱性の変化を示す図である。

【図7】シリコンが含有されたフッ素化非晶質炭素膜の比誘電率を示す図である。

【図8】O₂プラズマによる非晶質炭素膜のエッティング速度を示す図である。

20 【図9】CF₄プラズマによる非晶質炭素膜のエッティング速度を示す図である。

【図10】本発明の非晶質炭素膜を用いた半導体装置の断面図を示す。

【符号の説明】

101 支持台

102 真空ポンプ

103 ガスボンベ

104 真空容器

105 上部電極

30 106 試料

107 下部電極

108 高周波電源

109 上蓋

1001 非晶質炭素膜

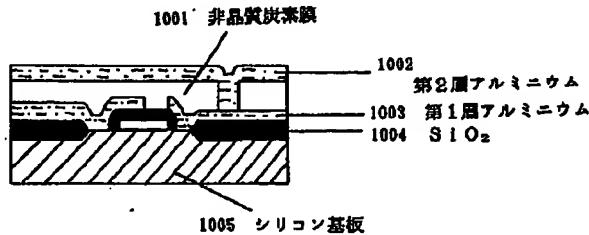
1002 第2層アルミニウム

1003 第1層アルミニウム

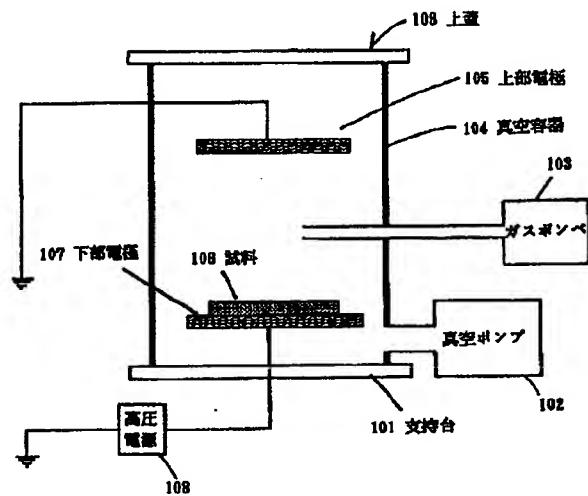
1004 SiO₂

1005 シリコン基板

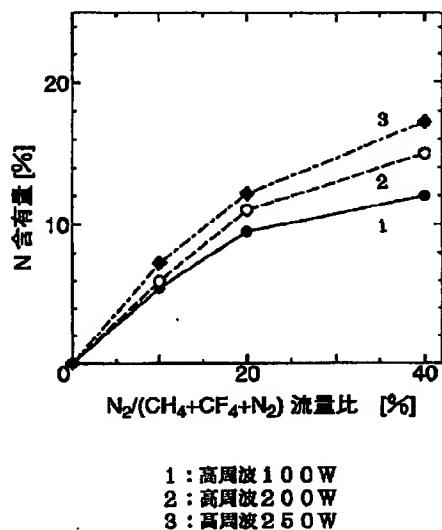
【図10】



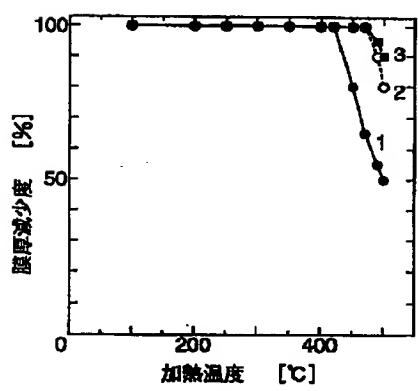
【図1】



【図2】

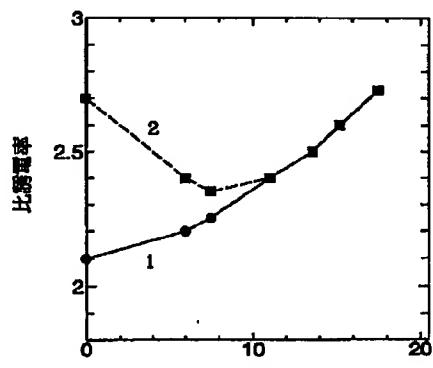


【図3】



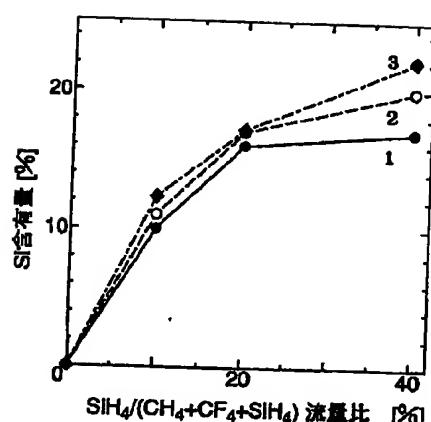
1:窒素含有なし
2:窒素含有量5%
3:窒素含有量15%

【図4】



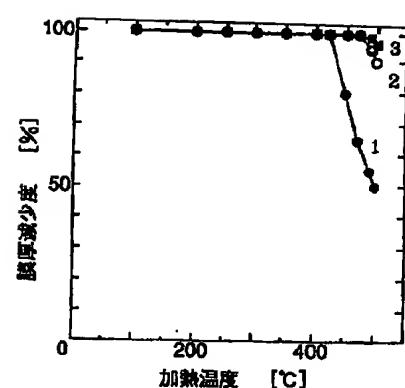
1:熱処理前の比誘電率
2:800°C熱処理後の比誘電率

【図5】



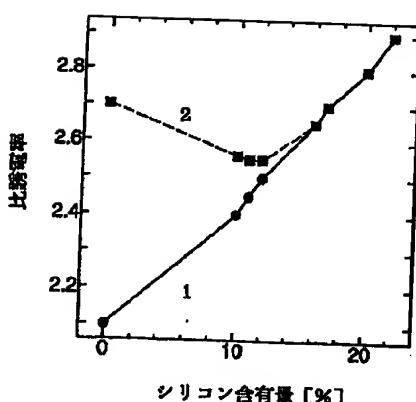
1:高周波100W
2:高周波200W
3:高周波250W

【図6】



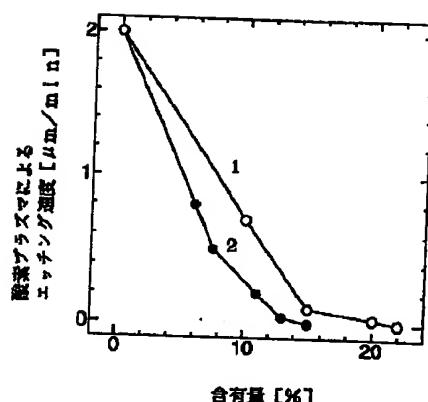
1:シリコン含有なし
2:シリコン含有量10%
3:シリコン含有量20%

【図7】



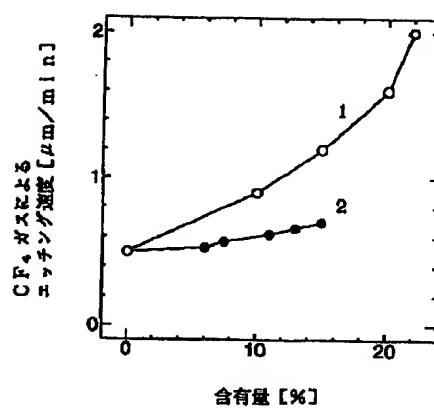
1:熱処理前の比誘電率
2:300°C熱処理後の比誘電率

【図8】



1:シリコン含有膜
2:窒素含有膜

【図9】



1:シリコン含有膜
2:壁素含有膜